

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-025360

(43)Date of publication of application : 28.01.1997

(51)Int.Cl.

C08K 5/3492
 C08F 2/44
 C08F 2/48
 C08L 33/00
 G02B 5/20
 G03F 7/004
 G03F 7/031

(21)Application number : 07-174860

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 11.07.1995

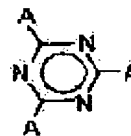
(72)Inventor : SATO MORIMASA
 SUGIYAMA TAKEKATSU

(54) ULTRAVIOLET-ABSORBER PRECURSOR COMPOUND, PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION CONTAINING THE SAME, AND IMAGE FORMATION METHOD

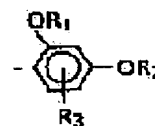
(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a photosensitive resin compsn. which allows ultraviolet rays to sufficiently reach the depth of a film formed from the compsn. to effect curing at the step of image formation and exhibits an increase in ultraviolet-absorbing capability when subjected to succeeding heat treatment by using a specific ultraviolet-absorber precursor compd.

SOLUTION: This compsn. contains an ultraviolet-absorber precursor compd. represented by formula I [wherein A is a group represented by formula II [wherein R1 is a (substd.) alkylcarbonyl, a (substd.) aralkylcarbonyl, a (substd.) arylcarbonyl, or a (substd.) alkoxycarbonyl; R2 is H, a (substd.) alkylcarbonyl, a (substd.) aralkylcarbonyl, a (substd.) arylcarbonyl, or a (substd.) alkoxycarbonyl; and R3 is H or a lower alkyl]]. The compd. has a relatively low ultraviolet-absorbing capability in the normal state; however, when thermally treated it becomes capable of functioning as an ultraviolet absorber. Therefore, a film formed from the compsn. and not thermally treated allows ultraviolet rays to sufficiently reach its depth and thereby is cured to the depth at the step of image formation, and the succeeding heat treatment increases the ultraviolet-absorbing capability of the film, thus enabling the image formation.



I



II

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.01.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3512911

[Date of registration] 16.01.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-25360

(43)公開日 平成9年(1997)1月28日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C08K 5/3492	KBN		C08K 5/3492	KBN
C08F 2/44	MCR		C08F 2/44	MCR
	MDH		2/48	MDH
C08L 33/00	LHV		C08L 33/00	LHV
G02B 5/20	101		G02B 5/20	101

審査請求 未請求 請求項の数10 OL (全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平7-174860	(71)出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22)出願日	平成7年(1995)7月11日	(72)発明者	佐藤 守正 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真 フイルム株式会社内
		(72)発明者	杉山 武勝 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真 フイルム株式会社内

(54)【発明の名称】 紫外線吸収剤前駆体化合物、それを含有する感光性樹脂組成物及び画像形成方法

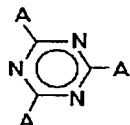
(57)【要約】

【課題】 通常の状態においては紫外線吸収能が低い
が、熱処理によって紫外線吸収剤としての機能を発揮で
きる化合物、及び自身の露光時には紫外線吸収能が適当
な領域にあるので、膜の深奥部まで十分に紫外線が到達
して硬化するが、その後の処理により紫外線吸収能が増
大する感光性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 下記式(1)で表される化合物、及びそ
れを含有する感光性樹脂組成物。

【化1】

(1)

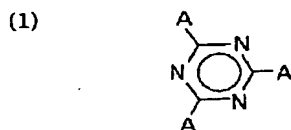


1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 式 (1) で表されることを特徴とする紫外線吸収剤前駆体化合物。

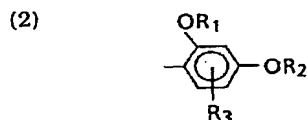
【化 1】



ここで、

A は式 (2) で表される基を表す。

【化 2】



R₁ は置換若しくは無置換のアルキルカルボニル基、置換若しくは無置換のアラルキルカルボニル基、置換若しくは無置換のアリールカルボニル基又は置換若しくは無置換のアルコキシカルボニル基を表す。R₂ は水素原子又は置換若しくは無置換のアルキルカルボニル基、置換若しくは無置換のアラルキルカルボニル基、置換若しくは無置換のアリールカルボニル基又は置換若しくは無置換のアルコキシカルボニル基を表す。R₃ は水素原子または低級アルキル基を表す。

【請求項 2】 請求項 1 に記載の化合物を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物。

【請求項 3】 請求項 2 において、該感光性樹脂組成物が、少なくともバインダー、光重合性モノマー及び光重合開始剤を含有する光重合性感光性樹脂組成物であること

【請求項 4】 請求項 2 若しくは請求項 3 において、更に着色剤を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物。

【請求項 5】 請求項 4 において、該着色剤が顔料であることを特徴とする感光性樹脂組成物。

【請求項 6】 ①請求項 2、請求項 3、請求項 4 若しくは請求項 5 に記載の感光性樹脂組成物を基板上に設ける工程、

②所望のフォトマスクを介して感光性樹脂組成物に露光する工程、

③不要部を現像処理により除去し、基板上に所望の画素を作成する工程、

④該基板上の画素を加熱処理する工程、を含むことを特徴とする画像形成方法。

【請求項 7】 請求項 6 において、②の所望のフォトマスクを介して感光性樹脂組成物に露光する工程の前における該感光性樹脂組成物層の 365 nm の透過率と、④の該基板上の画素を加熱処理する工程後の画素の 365 nm の透過率の比が、1 対 0.99 ~ 1 対 0.0000

2

1であることを特徴とする画像形成方法。

【請求項 8】 請求項 7 において、熱処理後の画素の 365 nm の透過率が 2% 以下であることを特徴とする画像形成方法。

【請求項 9】 請求項 6、請求項 7 若しくは請求項 8 に記載の一連の工程を少なくとも 2 回繰り返すことを特徴とする画像形成方法。

【請求項 10】 ①請求項 4 若しくは請求項 5 に記載の感光性樹脂組成物を基板上に設ける工程、

②所望のフォトマスクを介して感光性樹脂組成物に露光する工程、

③不要部を現像処理により除去し、基板上に所望の画素を作成する工程、

④該基板上の画素を加熱処理する工程、を、色相の異なる着色剤を含有する感光性樹脂組成物を用いて繰り返し作成された多色画像。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、紫外線吸収剤前駆体、紫外線吸収剤前駆体を含有する感光性樹脂組成物、及びそれを用いた画像形成方法に関する。本発明の方法で作成された多色画像は、特に液晶ディスプレイ等に用いられるカラーフィルターの作成に有用である。

【0002】

【従来の技術】 フルカラーの液晶ディスプレイで 사용되는カラーフィルターは、通常、光モレを防止し、コントラストを向上させる目的で R、G、B 各画素の間に遮光性を有するパターン画素を設けている。この遮光性を有するパターン画素は、クロム等の金属膜や感光性樹脂に黑色着色剤等を分散させた物等を用いて形成している。しかし、クロム等の金属膜の場合、蒸着等の手段によりガラス基板全面に金属膜を形成し、その後レジストを塗布し、パターンニングし、金属膜をエッチングすることによりパターンニングしている。この方法では工程が非常に複雑で、歩留りも悪く、コスト的に問題があった。

【0003】 上記問題を解決するため、感光性樹脂とカーボン等を組合わせた感光性黒色樹脂を用いて遮光性を有するパターン画素を形成する方法が知られている。この場合には、ある程度の遮光性を得るためには膜厚が数 μm 必要となる。しかし、通常カラーフィルターの作成においては、アライメント誤差等の問題から、遮光性を有するパターン画素と R、G、B 画素とはある程度の重なりを持たせる必要があり、カラーフィルターの表面に凹凸が生じることを避けられず、良好な平坦性を得るためにはさらにその上に平坦化層を設けたり、表面研磨を行っているのが実情である。

【0004】 平坦性を上げるために、特開平 3-209203 号公報や特開平 4-69602 号公報には R、G、B 画素を形成後に黒色感光性樹脂層を全面に塗布し、裏面から露光して、R、G、B 画素自体を露光マ

クとして、これらの画素の間隙に遮光性を有するパターン画素を形成する、いわゆるセルフアライメント方法が開示されている。この方法においては、遮光性を有するパターン画素を最後に形成することが望ましい。しかし、通常用いられる R、G、B 用の着色剤は、黒色の感光性樹脂組成物を硬化させる紫外線領域の透過率が大きいので、これらの画素の上にある当該組成物も一部硬化して画素上に残留するという問題点がある。

【0005】この問題点を解決することを目的として、特開昭 62-254103、特開昭 62-9301、特開平 1-145626、特開平 2-77014 の各公報、特願平 5-313558 には、あらかじめ R、G、B 画素の中に紫外線吸収剤を添加あるいは含浸させ、裏面露光時の紫外線遮蔽性を向上させる方法が開示されている。紫外線吸収剤としてベンゾトリアゾール化合物、特開平 5-232630 号公報記載の化合物等が用いることができるが、その場合、R、G、B 画素パターンの作成時にも添加した紫外線吸収剤が露光エネルギーを吸収するので、膜深部まで十分に感光せず、現像時に R、G、B 画素の画素ハグレや画素欠けが生ずる、あるいは紫外線吸収剤の耐熱性が不十分であり、通常各画素の形成後毎に行われる加熱処理時に飛散、分解等を起こして紫外線吸収能が低下するという問題があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、通常の状態においては紫外線吸収能が低い、熱処理によって紫外線吸収剤としての機能を発揮できる化合物、及び自身の露光時には紫外線吸収能が適当な領域にあるので、膜の深奥部まで十分に紫外線が到達して硬化するが、その後の処理により紫外線吸収能が増大し、セルフアライメントのマスクとして十分に機能しうる、あるいはその他の用途にも有用な感光性樹脂組成物を提供することにある。

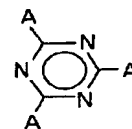
【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の第 1 の目的は、下記式 (1) で表される化合物を含有する感光性樹脂組成物により達成された。

【0008】

【化 3】

(1)

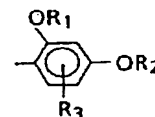


【0009】ここで、A は式 (2) で表される基を表す。

【0010】

【化 4】

(2)



【0011】R₁ は置換若しくは無置換のアルキルカルボニル基、置換若しくは無置換のアラルキルカルボニル基、置換若しくは無置換のアリールカルボニル基又は置換若しくは無置換のアルコキシカルボニル基を表す。R₂ は水素原子又は置換若しくは無置換のアルキルカルボニル基、置換若しくは無置換のアラルキルカルボニル基、置換若しくは無置換のアリールカルボニル基又は置換若しくは無置換のアルコキシカルボニル基を表す。R₃ は水素原子または低級アルキル基を表す。

【0012】カルボニル基の炭素原子を除き、上記のアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルコキシ基は炭素数 1~15 が好ましく、特に 1~7 が好ましい。置換基としてはハロゲン原子、ヒドロキシ基、低級アルキルオキシ基アリールオキシ基が好ましい。

【0013】









【発明の実施の形態】上記化合物は、通常の状態においては紫外線吸収能が比較的低いが、加熱処理により紫外線吸収剤としての機能を発揮し得る化合物であり、以下「紫外線吸収剤前駆体」と称する。

【0014】以下に、式 (1) で表される紫外線吸収剤前駆体の具体例を挙げるが、本発明で利用できる化合物はこれらに限定されるものではない。

【0015】

【化 5】

化合物例

	R ₁	R ₂	R ₃
1	-COCH ₃	-COCH ₃	H
2	-COC ₂ H ₅	-COC ₂ H ₅	H
3	-COC ₃ H ₇	-COC ₃ H ₇	H
4	-COCH ₂ Cl	-COCH ₂ Cl	H
5	-COCH ₂ O- 	-COCH ₂ O- 	H
6	-COCH ₂ - 	-COCH ₂ - 	H
7	-CO- 	-CO- 	H
8	-CO-  -CH ₃	-CO-  -CH ₃	H
9	-COCH ₂ OCH ₃	-COCH ₂ OCH ₃	H
10	-CO-OCH ₃	-CO-OCH ₃	H
11	-CO-OC ₂ H ₅	-CO-OC ₂ H ₅	H
12	-CO-OC ₃ H ₇	-CO-OC ₃ H ₇	H
13	-COCH ₃	-COCH ₃	5-CH ₃
14	-COCH ₃	-COCH ₃	5-C ₆ H ₁₃
15	-CO-OCH ₃	-CO-OCH ₃	5-CH ₃
16	-CO-OC(CH ₃) ₃	-CO-OC(CH ₃) ₃	H
17	-CO-OC(CH ₃) ₃	-CO-OC(CH ₃) ₃	CH ₃

【0016】上記紫外線吸収剤前駆体の好ましい添加量は、全固形分に対して0.1～3.0%であり、特に0.1～2.5%が好ましい。この際、種類の異なる化合物を2種以上混合して使用してもよい。

【0017】本発明になる感光性樹脂組成物は、公知の感光性樹脂組成物に上記の紫外線吸収剤前駆体を添加して用いられる。公知の感光性樹脂組成物として、例えば特開平3-282404号公報に記載されている感光性樹脂組成物をすべて使用できる。具体的には、ネガ型ジアゾ樹脂とバインダーからなる感光性樹脂組成物、光重合性樹脂組成物、アジド化合物とバインダーとからなる感光性樹脂組成物、桂皮酸型感光性樹脂組成物等が挙げられる。さらに、フェノール樹脂とキノンジアジド化合物からなるポジタイプ感光性樹脂組成物も挙げられる。その中でも特に好ましいのは光重合性樹脂組成物である。

【0018】光重合性樹脂組成物は、光重合開始剤、光重合性モノマー及びバインダーを基本構成要素として含む。以下に具体的に説明する。

【0019】バインダーとしては、顔料分散性が良く、また、モノマー、光重合開始剤との相溶性が良く、アル

カリ現像液溶解性、塗布液調製時の有機溶剤溶解性、強度、軟化温度等が適当であるものが好ましい。

【0020】具体的には、(メタ)アクリル酸と(メタ)アクリル酸エステルとの共重合体、スチレン/無水マレイン酸共重合体、及び該共重合体とアルコール類との反応物などである。好ましくは、(メタ)アクリル酸と(メタ)アクリル酸エステルとの共重合体が用いられる。分子量は、5000～200000が好ましい。バインダーの好ましい量は全固形分の20から80%の範囲である。

【0021】本発明に用いられるモノマーとしては、特開昭60-258539号公報に記載されているような公知の(メタ)アクリル酸エステル、ウレタン(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸アミド、アリル化合物、ビニルエステル等が挙げられる。好ましくは、(メタ)アクリル酸エステルが用いられる。モノマーの量は、光重合性樹脂組成物の全固形分に対し、10～60重量%が好ましい。

【0022】本発明に用いられる光重合開始剤としては、約300～500nmの範囲に少なくとも約50の分子吸光係数を有する成分を少なくとも1種含有してい

ることが好ましい。例えば、特開平 2-48664 号、特開平 1-152449 号、特開平 2-153353 号の各公報に記載されているような芳香族ケトン類、ロフィン 2 量体、ベンゾイン、ベンゾインエーテル類、ポリハロゲン類、及びこれらの 2 種以上の組み合わせ、などがある。好ましくは、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノンと 2-(α -クロロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール 2 量体の組み合わせ、4-[p-N, N-ジ(エトキシカルボニルメチル)-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン]で

ある。光重合開始剤の含有量は、光重合性樹脂組成物の全固形分に対し、0.2~10 重量%が好ましい。
【0023】更に、上記の感光性樹脂組成物に着色剤を添加してもよい。その場合、公知の染料および顔料が用いられる。特に耐光性、耐熱性、耐薬品性等の観点から、顔料が好ましい。すべての顔料は感光性樹脂層中に均一に分散されており、好ましくは $5\mu\text{m}$ 以下の粒径、特に好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下の粒径を有していなければならない。カラーフィルターの作成に使用する場合には、顔料を $0.5\mu\text{m}$ 以下の粒径に分散することが好ましい。

【0024】着色剤の具体例としては、ビクトリア・ピュアブルー BO (C. I. 42595)、オーラミン (C. I. 41000)、ファット・ブラック HB (C. I. 26150)、モノライト・エロー GT (C. I. ピグメントエロー 12)、パーマネント・エロー GR (C. I. ピグメント・エロー 17)、パーマネント・エロー HR (C. I. ピグメント・エロー 83)、パーマネント・カーミン FBB (C. I. ピグメント・レッド 146)、ホスターバームレッド ESB (C. I. ピグメント・バイオレット 19)、パーマネント・ルビー FBH (C. I. ピグメント・レッド 11)、ファステル・ピンク B スプラ (C. I. ピグメント・レッド 81)、モナストラル・ファースト・ブルー (C. I. ピグメント・ブルー 15)、モノライト・ファースト・ブラック B (C. I. ピグメント・ブラック 1) 及びカーボンを挙げることができる。

【0025】更に好ましい顔料としては、黄色顔料として、C.I.ピグメントイエロー-20, C.I.ピグメントイエロー-24, C.I.ピグメントイエロー-83, C.I.ピグメントイエロー-86, C.I.ピグメントイエロー-93, C.I.ピグメントイエロー-109, C.I.ピグメントイエロー-110, C.I.ピグメントイエロー-117, C.I.ピグメントイエロー-125, C.I.ピグメントイエロー-137, C.I.ピグメントイエロー-138, C.I.ピグメントイエロー-139, C.I.ピグメントイエロー-147, C.I.ピグメントイエロー-148, C.I.ピグメントイエロー-153, C.I.ピグメントイエロー-154, C.I.ピグメントイエロー-166, C.I.ピグメントイエロー-168、

【0026】オレンジ顔料として、C.I.ピグメントオレンジ 36, C.I.ピグメントオレンジ 43, C.I.ピグメントオレンジ 51, C.I.ピグメントオレンジ 55, C.I.ピグメントオレンジ 59, C.I.ピグメントオレンジ 61、

【0027】赤色顔料として、C.I.ピグメントレッド 9, C.I.ピ

グメントレッド 97, C.I.ピグメントレッド 122, C.I.ピグメントレッド 123, C.I.ピグメントレッド 149, C.I.ピグメントレッド 168, C.I.ピグメントレッド 177, C.I.ピグメントレッド 180, C.I.ピグメントレッド 192, C.I.ピグメントレッド 215, C.I.ピグメントレッド 216, C.I.ピグメントレッド 217, C.I.ピグメントレッド 220, C.I.ピグメントレッド 223, C.I.ピグメントレッド 224, C.I.ピグメントレッド 226, C.I.ピグメントレッド 227, C.I.ピグメントレッド 228, C.I.ピグメントレッド 240, C.I.ピグメントレッド 48:1、

【0028】バイオレット顔料として、C.I.ピグメントバイオレット 19, C.I.ピグメントバイオレット 23, C.I.ピグメントバイオレット 29, C.I.ピグメントバイオレット 30, C.I.ピグメントバイオレット 37, C.I.ピグメントバイオレット 40, C.I.ピグメントバイオレット 50、

【0029】青色顔料として、C.I.ピグメントブルー-15, C.I.ピグメントブルー-15:6, C.I.ピグメントブルー-22, C.I.ピグメントブルー-60, C.I.ピグメントブルー-64、

【0030】緑色顔料として、C.I.ピグメントグリーン-7, C.I.ピグメントグリーン-36、

【0031】ブラウン顔料として、C.I.ピグメントブラウン 3, C.I.ピグメントブラウン 25, C.I.ピグメントブラウン 26、

【0032】黒色顔料として、C.I.ピグメントブラック 7、等を挙げることができる。

【0033】上記の着色剤は単独で使用しても、混合して使用してもよく、その量は全固形分の 0~70%が好ましく、特に 0~50%が好ましい。

【0034】感光性樹脂組成物には、更に、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のいわゆるセロソルブ類、およびこれらの酢酸エステル、酢酸エチル、酢酸 n-プロピル、酢酸 i-プロピル、酢酸 n-ブチル、酢酸 i-ブチル等の酢酸エステル類、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、メチルエチルケトン、アセトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン等のアルコール類などの溶剤やその他に公知の分散助剤、熱重合禁止剤等を添加してもよい。

【0035】本発明による画像形成方法は、少なくとも下記①~④までの工程を含む。

- ①上記の感光性樹脂組成物を基板上に設ける工程、
- ②所望のフォトマスクを介して露光する工程、
- ③不要部を現像除去し、基板上に所望の画素を作成する工程、
- ④該基板上の画素を加熱処理する工程、

【0036】上記①~④の工程を複数回繰り返してもよい。色相の異なる着色剤を含有した感光性樹脂組成物を用いてこの工程を複数回繰り返せば、多色画像を形成す

ることができる。

【0037】該感光性樹脂組成物を基板上に設ける方法としては、スピン塗布法、ロールコート法等により塗布し、乾燥する方式や、あらかじめ仮支持体に該感光性樹脂組成物層を設けた層転写材料による方式等が用いられる。工程の安定性、膜厚の均一性等の観点から、層転写法が特に好ましい。具体的には特開平4-208940号公報に開示された、仮支持体への接着力が小さい分離層及び感光性樹脂層を有する転写材料、特開平5-173320号公報に開示された、仮支持体上に熱可塑性樹脂層、中間層及び感光性樹脂層を有し、該仮支持体と熱可塑性樹脂層の間の接着力が最も小さい感光性転写材料、特開平5-72724号公報に開示された熱可塑性樹脂層、分離層及び感光性樹脂層を有し、該熱可塑性樹脂層と分離層の間の接着力が最も小さい転写材料、特開平5-80503号公報に開示された仮支持体の上に熱可塑性樹脂層、中間層及び感光性樹脂層を有し、該仮支持体と熱可塑性樹脂層の間の接着力が最も小さい感光性転写材料等を用いることができる。

【0038】基板上に感光性樹脂組成物層を設けた後に、所定のフォトマスクを介してパターン露光を行う。この場合に用いる露光光源は、超高圧水銀灯、キセノン灯等の公知の光源が用いられる。

【0039】上記パターン露光の後、不要部を現像により除去する。この場合に使用する現像液としては、ネガ型感光性樹脂の場合は、未露光部を溶解し、露光部を溶解しない溶剤やアルカリ水溶液を用い、ポジ型の場合はその逆の溶剤等を使用する。近年の環境への影響の観点から、ネガ型およびポジ型共にアルカリ水溶液現像タイプが好まれており、アルカリ性物質の希薄水溶液、あるいは当該水溶液に水と混和性の有機溶剤を少量添加したものがある。

【0040】適当なアルカリ性物質としては、アルカリ金属水酸化物類（例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム）、アルカリ金属炭酸塩類（例えば炭酸ナトリウム、炭酸カリウム）、アルカリ金属重炭酸塩類（炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム）、アルカリ金属ケイ酸塩類（ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム）アルカリ金属メタケイ酸塩類（メタケイ酸ナトリウム、メタケイ酸カリウム）、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、モノエタノールアミン、モルホリン、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類（例えばテトラメチルアンモニウムヒドロキシド）または磷酸三ナトリウム等が挙げられる。アルカリ性物質の濃度は、0.01～30重量%であり、pHは8～14が好ましい。

【0041】水と混和性の適当な有機溶剤は、メタノール、エタノール、2-プロパノール、1-プロパノール、ブタノール、ジアセトンアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノn-ブチルエー

テル、ベンジルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、ε-カプロラクトン、γ-ブチロラクトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホルアミド、乳酸エチル、乳酸メチル、ε-カプロラクタム、N-メチルピロリドンである。水と混和性の有機溶剤の濃度は0.1～30重量%である。

【0042】さらに公知の界面活性剤を添加することができる。界面活性剤の濃度は0.01～10重量%が好ましい。

【0043】現像液は、浴液としても、あるいは噴霧液としても用いることができる。該感光性樹脂層の不要部を除去するには現像液中で回転ブラシで擦るか湿潤スポンジで擦るなどの方法を組み合わせることができる。現像液の液温度は通常室温付近から40℃が好ましい。現像処理の後に水洗工程を入れることも可能である。

【0044】さらに続いて、加熱処理する。この工程は、画素をより硬化させると共に、画素中に含まれる紫外線吸収剤前駆体を分解させて、紫外線吸収剤へと変化させる工程である。熱処理の方法としては、コンベクションオーブン、ホットプレート、赤外線ヒーター等の公知の方法が用いられる。熱処理条件は紫外線吸収剤前駆体が紫外線吸収剤として存在してほしい段階で十分に紫外線吸収機能を発揮するように選択される。好ましい温度は120℃～300℃であり、特に130℃～250℃が好ましい。加熱時間は1分～200分が好ましい。

【0045】更に、上記露光前の感光性樹脂組成物層の365nmの透過率と、上記加熱処理後の365nmの透過率の比は1:0.99～1:0.00001であることが好ましく、より好ましくは1:0.5～1:0.00001、更に好ましくは1:0.1～1:0.00001である。また、最終的に熱処理後の画素の365nmにおける透過率は2%以下であることが好ましい。2%を超えるとセルフアライメント方式でのフォトマスクとしての機能が低下する場合がある。

【0046】次に、感光性の層転写材料を用いた画像形成方法について説明する。まず、必要に応じて、感光性層転写材料の被覆シートを取除き、感光性樹脂層を加圧、加温下で基体上に貼り合わせる。貼り合わせには、従来公知のラミネーター、真空ラミネーターが使用でき、より生産性を高めるためには、オートカットラミネーターの使用も可能である。その後仮支持体を剥がした後で、所定のマスクを介して露光し、次いで現像する。引き続き、所定の条件で熱処理を行う。露光および現像は上記の方法と同様に行う。

【0047】異なる色に着色した感光性樹脂組成物層を有する感光性層転写材料を用い、この工程を複数回繰り返せば多色画像を形成することができる。

【0048】本発明の方法で作成した多色画像は、特にカラー液晶ディスプレイ用等のカラーフィルターの作成

に好適に使用される。カラーフィルターの作成のためには、基体としては、公知のガラス板、表面に酸化珪素皮膜を形成したソーダガラス板などが用いられる。

【0049】着色剤を含有しない感光性樹脂組成物は、例えばカラーフィルターの保護層として使用することができる。保護層を作成する工程ではパターンニングが必要な場合があるが、この際には膜の厚さ方向に十分に硬化し、加熱処理の後では、紫外線吸収性の高い保護層として、バックライトや自然光によるカラーフィルターの退色を改善することが可能となる。

【0050】ポジ型の感光性樹脂組成物を用いることも可能である。一般的にポジ型感光性樹脂組成物はネガ型のものより解像力が高いので、より微細な加工を必要とする場合に有利である。例えば、バインダーとしてノボラック樹脂を、感光物としてキノンジアジド化合物を使用したポジ型感光性樹脂組成物はIC作成用のマイクロフォトレジストの分野、あるいは印刷版の分野で広く知られている。この型の組成物は、加熱により露光部が非溶解性になることも印刷分野ではよく知られており、この現象を利用すれば、B、G、R画素作成用の感光性樹脂組成物として有用である。

【0051】以下、本発明を実施例を用いて更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0052】

【実施例】

合成例1：化合物1

熱可塑性樹脂層処方H1：

- ・メチルメタクリレート／2-エチルヘキシルアクリレート／ベンジルメタクリレート／メタクリル酸共重合体
(共重合組成比(モル比))=55/30/10/5
重量平均分子量=50000 15.0重量部
- ・ポリプロピレングリコールジアクリレート(平均分子量=822) 6.5重量部
- ・テトラエチレングリコールジメタクリレート 1.5重量部
- ・p-トルエンスルホンアミド 0.5重量部
- ・ベンゾフェノン 1.0重量部
- ・メチルエチルケトン 30.0重量部

【0056】次に、上記熱可塑性樹脂層上に下記処方B 1から成る塗布液を塗布、乾燥させ、乾燥膜厚が1.6 40 μm 厚の分離性を有する中間層を設けた。

中間層処方B1：

- ・ポリビニルアルコール(クラレ(株)製PVA205、鹸化率=80%) 130重量部
- ・ポリビニルピロリドン(GAFコーポレーション社製PVP、K-90) 60重量部
- ・弗素系界面活性剤(旭硝子(株)社製サーフロンS-131) 10重量部
- ・蒸留水 3350重量部

【0057】次に下記表1および2に示した組成の、赤(R)、青(B)、緑(G)、黒(B1)の着色感光層用塗布液を作成した。

【0058】

表1：R、G、B着色感光層用塗布液の処方

十分に粉碎した2, 4, 6-トリス(2, 4-ジヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン-1水和物42.3g(0.1モル)、トリエチルアミン101g(1モル)をアセトン300mlに加えた。反応系内を約30℃に温めた後、攪拌下で塩化アセチル79g(1モル)をゆっくり滴下し、反応させた。反応終了後、塩酸で微酸性にした氷水に反応混合物を注入し、析出した化合物1の結晶を濾過により得た。収量=56g(収率85%)。さらにアセトン-メタノールから再結晶した。得られた化合物のデータは、融点：186~187℃、¹H-NMRのアセチル基のピーク： δ 2.06ppm、2.33ppm(CDC13中)、 λ_{max} (メタノール中)=275nm(ϵ 48000)。

【0053】合成例2：化合物10

合成例1で用いた塩化アセチルの代わりにクロロ蟻酸メチルを用いた以外は合成例1と同様にして、化合物10を得た(収率90%)。得られた化合物のデータは、融点：153~154℃、¹H-NMRのメチル基のピーク： δ 3.66ppm、3.95ppm(CDC13中)、 λ_{max} (メタノール中)=274nm(ϵ 49000)。

【0054】実施例1~17

厚さ75 μm のポリエチレンテレフタレートフィルム仮支持体の上に下記の処方H1からなる塗布液を塗布、乾燥させ、乾燥膜厚が20 μm の熱可塑性樹脂層を設けた。

【0055】

13	14		
	R層	G層	B層
ベンジルメタクリレート／ メタクリル酸共重合体 (モル比=73/27 粘度=0.12)	60.0	60.0	60.0
ペンタエリスリトール テトラアクリレート	43.2	43.2	43.2
ミヒラーズケトン	2.4	2.4	2.4
2-(<i>o</i> -クロロフェニル ジフェニルイミダゾール2量体	2.5	2.5	2.5
イルガシンレッドBPT(赤色)	5.4	---	---
スーダンプルー(青色)	---	5.2	---
銅フタロシアニン(緑色)	---	---	5.6
カーボンブラック(黒色)	---	---	---
メチルセロソルブアセテート	560	560	560
メチルエチルケトン	280	280	280

【0059】

表2：B1着色感光層用塗布液の処方

・ベンジルメタクリレート／メタクリル酸共重合体 (モル比=70/30 粘度=0.12)	10.06部
・ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	10.60部
・2,4-ビス(トリクロメチル)-6-[4-(N,N-ジエチキシルメチル)-3-プロモフェニル]-S- トリジン	0.52部
・ピグメントレッド177	4.00部
・ピグメントブルー15:6	2.86部
・ピグメントイエロー139	2.27部
・ピグメントバイオレット23	0.39部
・カーボンブラック	1.70部
・ハイドロキノンモノメチルエーテル	0.01部
・F177P(大日本インク社製界面活性剤)	0.07部
・メチルセロソルブアセテート	40.00部
・メチルエチルケトン	125.0部

【0060】さらにこの塗布液のR層に固形分で10%となるようにそれぞれ、化合物1～17を添加し、実施例1～17用の塗布液とした。

【0061】上記熱可塑性樹脂層及び中間層を有する仮支持体の上に、上記塗布液を塗布、乾燥させ、乾燥膜厚が2μmの感光性樹脂層を形成した。得られたR色感光性樹脂層の365nmの透過率は8%となった。

【0062】さらに感光性樹脂層の上にポリプロピレン (厚さ12μm)の被覆シートを圧着し、感光性転写材料を作成した。

【0063】先ず化合物1を含むR色感光性転写材料を用い、その被覆シートを剥離し、1.1mm厚さのガラス基板と該感光性樹脂層面をラミネーター(大成ラミネータ(株)製VP-11)を用いて加圧(0.8kg/cm²)、加熱(130℃)して貼り合わせ、続いて仮支持体と熱可塑性樹脂層との界面で剥離し、仮支持体を除去した。その後、所定のフォトマスクを介して超高圧水銀灯を用い、20mj/cm²で露光した。その後、ア

ルカリ現像液(CD：フジハントエレクトロニクステクノロジー(株)社製)の重量比1：10の水希釈液で現像し、非硬化部を除去し、Rパターンを作成した。この場合、現像時間をジャスト現像時間+5、+10、+15、+20秒まで変化させたが、いずれも画素欠け等は発生しなかった。その後、220℃で20分熱処理を行ったところ、得られたR画素の365nmの透過率は0.5%となり、露光前の感光性樹脂層の365nmの透過率との比は1：0.063(露光前：熱処理後)であった。続いて同様にしてG、Bの各色感光性転写材料を用いてG、B画素を形成し、最後にセルフアライメント方式によりB1色感光性転写材料を用いてブラックマトリックスを形成し、カラーフィルターを作成した。この場合、R画素の365nmの透過率が十分低いので、裏面露光量は100mj/cm²可能であり、十分な裏露光量が得られ、出来上がりのブラックマトリックスの光学濃度は2.3以上であった。

【0064】同様にして化合物2～17を含むR色感光

15

性転写材料を用い、同様にカラーフィルターを作成したが、いずれの場合も画素欠け等は発生せず、表3に示した通り、熱処理後の365nmの透過率も十分に低く、

16

得られたブラックマトリックスの光学濃度も2.3以上であった。

【0065】

表3：熱処理後の画素の紫外線透過率

化合物 No	熱処理後の365 nm透過率(%)	化合物 No	熱処理後の365 nm透過率(%)	化合物 No	熱処理後の365 nm透過率(%)
1	0.5	7	0.9	13	0.6
2	0.6	8	0.6	14	0.8
3	0.6	9	0.8	15	0.9
4	0.7	10	0.5	16	0.6
5	0.6	11	0.7	17	0.7
6	0.8	12	0.6		

【0066】比較例1

実施例1で用いた化合物1の代わりに紫外線吸収剤としてクマリン系化合物（シゲノックス102：ハッコーケミカル社製）を365nmの透過率が2 μ mの乾燥膜厚時に0.5%となるように添加した以外は同様にRパター

合、画素欠けが発生する問題が発生した。

【0067】

【発明の効果】本発明の紫外線吸収剤前駆体を用いることにより、画像形成時には感光性樹脂組成物の紫外線吸収能が低いので、その膜の十分に深奥部まで感光し、現像時に画素の欠落が発生することがなく、その後の加熱処理により紫外線吸収能の高い画素となるので、セルフアライメント方式で画像を形成する場合のマスクとして機能させる場合等に、特に有用な感光性樹脂組成物が得られる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶G03F 7/004
7/031

識別記号

503

庁内整理番号

FI

G03F 7/004
7/031

技術表示箇所

503